

Verfahren zur Aufarbeitung von rohen Weichmachern

Patent number: DE1945359
Publication date: 1971-03-11
Inventor: FEIG FRANZ
Applicant: HUELS CHEMISCHE WERKE AG
Classification:
- **International:** C08K1/00
- **European:** C07C69/80; C08K5/10
Application number: DE19691945359 19690908
Priority number(s): DE19691945359 19690908

Also published as:

 FR2060622 (A5)

Abstract not available for DE1945359

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑥1

Int. Cl.:

C 07 c, 69/80
C 07 c, 69/44
C 08 k, 1/38

3

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑥2

Deutsche Kl.:

12 o, 14
12 o, 11
39 b8, 1/38

⑥3
⑥4
⑥5
⑥6

Offenlegungsschrift 1 945 359

Aktenzeichen: P 19 45 359.9
Anmeldetag: 8. September 1969
Offenlegungstag: 11. März 1971

⑥7
⑥8
⑥9
⑥10

Ausstellungsriorität: —

Bibliotheek
Bur. Ind. Eigendom

Unionspriorität
Datum: —
Land: —
Aktenzeichen: —

⑥11
⑥12
⑥13
⑥14

Bezeichnung: Verfahren zur Aufarbeitung von rohen Weichmachern

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

⑥15

Anmelder: Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl

Vertreter: —

⑥16

Als Erfinder benannt: Feig, Franz, 4370 Marl

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960) —

1945359

1945359

CHEMISCHE WERKE HÜLS AG
- Patentabteilung -

4370 Marl, den 5.9.1969
2063/J

Unser Zeichen: O.Z. 2405

Verfahren zur Aufarbeitung von
rohen Weichmachern

Aus der deutschen Patentschrift 914 006 ist ein Verfahren zur Herstellung von Estern aus Anhydriden von Dicarbonsäuren und Alkoholen bekannt, bei dem man als Katalysator Gemische oder Verbindungen aus Metallverbindungen amphoteren Charakters und alkalischen Stoffen verwendet. Als Metallverbindungen amphoteren Charakters kommen dabei beispielsweise die Hydroxide des Aluminiums, Bleis, Mangans, Zinns, Zinks, Antimons usw. in Betracht, die im Gemisch mit Hydroxiden der Alkali- und Erdalkalimetalle verwendet werden. In gleicher Weise können auch die Umsetzungsprodukte aus amphoterer Metallverbindung und Alkali- oder Erdalkalihydroxiden, beispielsweise Aluminate oder Plumbate, als Katalysator verwendet werden.

Eine Weiterbildung dieses Verfahrens wird in der deutschen Patentschrift 939 807 beschrieben, bei der als Katalysator wasserlösliche Salze von Metallen, die amphotere Oxidhydrate zu bilden vermögen, in Verbindung mit alkalischen Stoffen verwendet werden. Geeignete wasserlösliche Salze von Metallen, die amphotere Oxidhydrate bilden können, sind beispielsweise die Hydrate von Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid, Aluminiumperchlorat oder Aluminiumnitrat sowie die Hydrate der entsprechenden Zink-, Blei-, Mangan-, Zinn- und Antimonsalze, die in beliebiger Reihenfolge mit alka-

58/69

109811/2266

lischen Stoffen wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, den entsprechenden Oxiden, Ammoniumhydroxid oder auch organischen Basen und dem zu veresterten Gemisch vereinigt werden.

Aus der französischen Patentschrift Nr. 1 134 016 ist weiterhin bekannt, daß als Veresterungskatalysatoren zinnorganische Verbindungen eingesetzt werden können, während die französische Patentschrift Nr. 1 165 428 die Verwendung von titan- oder zirkonorganischen Verbindungen als Veresterungskatalysatoren beschreibt.

Alle diese Katalysatoren eignen sich gut zur Herstellung von als Weichmachern verwendeten Estern. Zur Reinigung der erhaltenen rohen Weichmacher werden diese in der Regel zunächst zur Neutralisation von Restsäure mit Alkalihydroxiden versetzt, worauf die freien Alkohole durch Wasserdampfdestillation entfernt werden. Nach kurzer Vakuumdestillation zur Trocknung des Produktes werden dann die Katalysator-Rückstände durch Filtration entfernt.

Da die Katalysator-Rückstände in der Regel von schleimiger, gelartiger Konsistenz sind, ist die Filtration nur unter Zuhilfenahme von Filtrierhilfsmitteln wie z.B. Kieselgur möglich. Trotzdem ist eine derartige Filtration immer noch mit schwerwiegenden Nachteilen verbunden: Es werden lange Filtrationszeiten benötigt, und die Ausbeute an Weichmacher wird verringert, weil im Filterkuchen eine relativ große Menge des Produktes festgehalten wird (etwa 60 Gewichtsprozent, bezogen auf den gesamten Filterkuchen).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein besseres Verfahren zur Aufarbeitung von rohen Weichmachern, die

1945359

- 3 -

O.Z. 2405

5.9. 1969

durch Veresterung von aromatischen Dicarbonsäuren oder aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Anhydriden dieser Dicarbonsäuren und Alkoholen mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen in Gegenwart von zinnorganischen, titanorganischen oder zirkonorganischen Verbindungen oder von Gemischen oder Verbindungen aus Metallverbindungen amphoteren Charakters und alkalischen Stoffen als Katalysator hergestellt worden sind, zu finden.

Diese Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß die Aufarbeitung der rohen Weichmacher durch Aufeinanderfolge nachstehender Verfahrensschritte vorgenommen wird:

- 1) die Restsäure im Roh-Weichmacher wird mit alkalischen Stoffen neutralisiert;
- 2) die freien Alkohole im Roh-Weichmacher werden durch Wasserdampfdestillation entfernt;
- 3) das Produkt wird auf Temperaturen abgekühlt, die unter dem Siedepunkt des Wassers beim jeweiligen Druck liegen;
- 4) es werden mindestens 0,5 Gewichtsprozent Wasser, bezogen auf das aufzuarbeitende Produkt, zugesetzt;
- 5) das Gemisch aus Wasser und aufzuarbeitendem Produkt wird mindestens 15 Minuten bei Temperaturen, die unter der Siedetemperatur des Wassers beim jeweiligen Druck liegen, intensiv gerührt;
- 6) das zugesetzte Wasser wird durch Vakuumdestillation entfernt;
- 7) der Weichmacher wird filtriert.

Das erfindungsgemäße Aufarbeitungsverfahren bietet gegenüber der bisher bekannten und üblichen Aufarbeitung der rohen Weichmacher eine Reihe von Vorteilen: Es wird kein Filtrier-

109811/2266

5.9. 1969

hilfsmittel mehr benötigt, wodurch auch die Ausbeute an Weichmacher erhöht wird; die Filtrationsgeschwindigkeit wird erheblich gesteigert, so daß eine bessere Ausnutzung der Produktionsanlagen möglich ist; die Filterelemente werden geschont, da sie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren nahezu drucklos durchflossen werden.

Es war überraschend, daß nur Weichmacher, die aus Dicarbonsäure bzw. deren Anhydriden und Alkoholen mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen hergestellt worden sind, nach dem beanspruchten Verfahren aufgearbeitet werden können, während in Weichmachern, die aus Monocarbonsäuren wie z.B. Stearinsäure oder Palmitinsäure und Alkoholen mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen hergestellt worden sind, kein Effekt zu verzeichnen ist.

Besonders bewährt hat sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Aufarbeitung von Weichmachern, die als Dicarbonsäure Adipinsäure, Sebazinsäure, Decandicarbonsäure oder insbesondere Phthalsäure und als Alkohol 2-Äthylhexanol, Nonanol-Isomeren-Gemische, die durch Oxo-synthese aus Diisobuten oder aus den Dimerisierungsprodukten eines Gemisches aus n-Butenen und iso-Buten hergestellt worden sind, Decanol-Isomeren-Gemische, die durch Oxo-synthese aus Trimerisierungsprodukten des Propylens hergestellt worden sind, oder Tridecanol-Isomeren-Gemische, die durch Oxo-synthese aus Tetramerisierungsprodukten des Propylens hergestellt worden sind, enthalten und die mit Hilfe von Alkyl-titanaten, wie z.B. Tetraisopropyl-titanat oder Tetra-(2-äthyl-hexyl)-titanat, als Katalysator oder von Katalysatoren, die aus Aluminiumhydroxid und einem molaren Überschuß von Natronlauge, bezogen

auf Aluminiumhydroxid, bestehen, hergestellt worden sind.

Nach der bekannten Veresterung wird das Produkt mit alkalischen Stoffen, vorzugsweise wäßrigen Lösungen von Calciumhydroxid oder Natriumhydroxid, zur Neutralisation der Restsäure versetzt. Diese Lösungen enthalten vorzugsweise zwischen 20 und 40 Gewichtsprozent des alkalischen Stoffes.

Nach der Neutralisation der Restsäure werden freie Alkohole durch Wasserdampfdestillation bei Temperaturen zwischen 170 und 200°C, vorzugsweise zwischen 180 und 190°C, und Drucken von 2 bis 25 torr, vorzugsweise von 2 bis 10 torr, entfernt. Besonders bewährt hat es sich, dabei mit Einspritzdampf von 3 at zu arbeiten.

Nach der Entfernung der freien Alkohole wird das Produkt abgekühlt, mit mindestens 0,5 Gewichtsprozent Wasser, bezogen auf das Produkt, versetzt und mindestens 15 Minuten intensiv gerührt. Die Temperatur des Produktes bei der Wasserzugabe und beim anschließenden Rühren ist beliebig wählbar, es ist jedoch darauf zu achten, daß bei Temperaturen gearbeitet wird, die unter dem Siedepunkt des Wassers bei jeweils herrschendem Druck liegen. D.h. mit anderen Worten, daß man bei hohen Drucken mit hohen Temperaturen und bei niederen Drucken mit entsprechend niedrigeren Temperaturen arbeiten muß. Bevorzugt werden Temperaturen unter 100°C und Normaldruck.

Die Temperatur des Produktes ist auch für die Höhe der zugegebenen Wassermenge und die Dauer der Rührzeit von Bedeutung: Je höher die Temperatur ist, desto kleiner kann die Wasser-

menge und die Rührzeit sein, während umgekehrt bei niederen Temperaturen größere Wassermengen und längere Rührzeiten erforderlich sind. Es hat sich gezeigt, daß man bei Normaldruck die besten Ergebnisse bei Temperaturen zwischen 95 und 100°C mit Wassermengen von 0,8 bis 2 Gewichtsprozent, bezogen auf das aufzuarbeitende Produkt, und Rührzeiten von 20 bis 60 Minuten erzielt. Besonders bevorzugt werden eine Temperatur von 98°C, etwa 1 Gewichtsprozent Wasser-Zusatz und 30 Minuten Rührzeit.

Nach dem intensiven Rühren wird das zugesetzte Wasser durch Vakuumdestillation bei Temperaturen zwischen 90 und 100°C und Drucken zwischen 2 und 25 Torr wieder entfernt.

Durch diese Verfahrensschritte werden die schleimigen, gelartigen und nur unter großen Schwierigkeiten abfiltrierbaren Niederschläge in eine größere und wesentlich leichter filterbare Form umgewandelt. Selbst wenn dem Ansatz vor der Filtration zur Aufhellung des Produktes noch Aktivkohle zugesetzt wird, sind Filterhilfsmittel nicht erforderlich.

Die nachstehenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung:

Beispiel 1

7,8 to Phthalsäureanhydrid und 20 to 2-Äthylhexanol werden in einem 35 m³-Rührkessel zusammen mit 23 kg einer Lösung von 30 kg Aluminiumhydroxid und 61,6 kg 50prozentiger Natronlauge in 62,2 kg Wasser (Aluminat) unter Rühren innerhalb von

30 Minuten bei Normaldruck zum Sieden erhitzt. Im Verlauf von weiteren 5 Stunden, während der das Reaktionsgemisch durch stetige Druckverminderung am Sieden gehalten wird, steigt die Temperatur auf 220°C. Nach dieser Zeit weist das Reaktionsgemisch eine Säurezahl von 0,2 mg KOH/g auf, worauf der größte Teil des überschüssigen Alkohols durch Vakuumdestillation bei 220°C und 2 torr entfernt wird. Der so erhaltene Roh-Weichmacher wird unter Rühren mit 20 l 25prozentiger Natronlauge versetzt, wodurch die Säurezahl unter 0,05 mg KOH/g sinkt. Durch Wasserdampfdestillation bei 180°C und 25 torr unter Verwendung von Einspritzdampf von 3 at wird innerhalb von 2 Stunden der restliche Alkohol entfernt. Nach Abkühlen auf 98°C wird der Ansatz mit 200 l Wasser versetzt, 30 Minuten intensiv gerührt und dann bei 98°C und einem Druck von 2 torr durch Vakuumdestillation auf einen Wassergehalt von maximal 0,03 Gewichtsprozent getrocknet. Nach Abkühlen auf 90°C wird der Weichmacher mittels einer Kreiselpumpe (Vordruck: 3 atü) auf ein Industriefilter von 20 m² gefördert und filtriert, wobei sich ein Filterdruck bis maximal 1 atü aufbaut. Die Filtration ist nach 1,35 Stunden beendet.

Vergleichsversuch 1

Unterlässt man bei dem in Beispiel 1 beschriebenen Ansatz die Wasserbehandlung und kühlt ihn stattdessen gleich nach der Wasserdampfdestillation unter einem Vakuum von 2 torr auf 90°C ab, so erhält man einen Weichmacher, der ohne Filterhilfsmittel nicht filtrierbar ist. Bei Verwendung von 25 kg Kieselgur erfordert die Filtration unter den in Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen 3,34 Stunden, wobei sich ein Filterdruck bis zu 3 atü aufbaut.

1945359

- 8 -

O.Z. 2405

5.9. 1969

Beispiele 2 bis 6 und Vergleichsversuche 2 bis 8

Unter den oben beschriebenen Bedingungen wurden aus anderen Dicarbonsäuren oder Alkoholen oder unter Verwendung anderer Katalysatoren Weichmacher hergestellt, die wie beschrieben aufgearbeitet wurden. Die Ausgangsprodukte, Veresterungsbedingungen, Aufarbeitungsbedingungen und die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

109811/2266

Tabelle 1

0.2. 2405
5.9. 1969

Versuch	S ä u r e		Alkohol		Veresterungs- katalysator		Veresterungs- zeit	
	Art	Menge to	Art	Menge to	Art	Menge kg	temp. C	Std.
Beispiel 1 Vergleichsversuch 1	Phthalsäure- anhydrid	7,8	2-Aethyl- hexanol	20,0	Aluminat ^{xx)}	23,0	220	5,5
Beispiel 2 Vergleichsversuch 2	Adipin- säure	8,5	2-Aethyl- hexanol	20,0	Aluminat ^{xx)}	23,0	205	12,0
Beispiel 3 Vergleichsversuch 3	Phthalsäure- anhydrid	7,5	Nonano- hol ^{xxx)}	21,0	Aluminat ^{xx)}	23,0	220	5,5
Beispiel 4 Vergleichsversuch 4	Phthalsäure- anhydrid	7,5	Isononano- hol ^{xxx)}	21,0	Aluminat ^{xx)}	23,0	220	5,5
Beispiel 5 Vergleichsversuch 5	Phthalsäure- anhydrid	6,0	Tri- decanol	22,0	Aluminat ^{xx)}	23,0	220	5,5
Beispiel 6 Vergleichsversuch 6	Phthalsäure- anhydrid	7,8	2-Aethyl- hexanol	20,0	Tetra-(2- ethylhexyl)- -titannat ^{xx)}	10,0	220	5,0
Vergleichsversuch 7	Stearin- säure	13,0	2-Aethyl- hexanol	11,6	Aluminat ^{xx)}	4,0	210	5,0
Vergleichsversuch 8								

x) Aluminat: Lösung von kg Aluminiumhydroxid und 61,6 kg 5oprozentiger Natronlauge in 62,2 kg Wasser

xx) Isomerengemisch anderer Zusammensetzung

Tabelle 2

- 1 -

O.Z. 2405
5.9.1969

Versuch	Nach Entfernen des Restalkohols zugesetzte Was- sermenge litr.	Rühr- temp. °C	Rühr- zeit Min.	Filtrier- tel Art	Filtrierhilfsmitt- el Menge kg	Filtrier- zeit Std.
Beispiel 1 Vergleichsversuch 1	200 -	98 -	30 -	- Kieselgur	- 25	1,35 3,34
Beispiel 2 Vergleichsversuch 2	200 -	98 -	30 -	- Kieselgur	- 25	2,0 4,5
Beispiel 3 Vergleichsversuch 3	200 -	98 -	30 -	- Kieselgur	- 25	1,92 3,4
Beispiel 4 Vergleichsversuch 4	200 -	98 -	30 -	- Kieselgur	- 25	1,87 2,0
Beispiel 5 Vergleichsversuch 5	150 -	98 -	30 -	- Kieselgur	- 25	1,87 2,0
Beispiel 6 Vergleichsversuch 6	200 -	98 -	30 -	- Kieselgur	- 25	1,25 2,0
Vergleichsversuch 7	200	98	30	- Kieselgur	- 25	2,0 7,0
Vergleichsversuch 8	-	-	-	- Kieselgur	- 25	15,0 5,66

109811 / 2166

70

Patentansprüche

1) Verfahren zur Aufarbeitung von rohen Weichmachern, die durch Veresterung von aromatischen Dicarbonsäuren oder aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Anhydriden dieser Dicarbonsäuren und Alkoholen mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen in Gegenwart von zinnorganischen, titanorganischen oder zirkonorganischen Verbindungen oder von Gemischen oder Verbindungen aus Metallverbindungen amphoteren Charakters und alkalischen Stoffen als Katalysator hergestellt worden sind,

gekennzeichnet durch die Aufeinanderfolge nachstehender Verfahrensschritte:

- 1) die Restsäure im Roh-Weichmacher wird mit alkalischen Stoffen neutralisiert;
- 2) die freien Alkohole im Roh-Weichmacher werden durch Wasserdampfdestillation entfernt;
- 3) das Produkt wird auf Temperaturen abgekühlt, die unter dem Siedepunkt des Wassers beim jeweiligen Druck liegen;
- 4) es werden mindestens 0,5 Gewichtsprozent Wasser, bezogen auf das aufzuarbeitende Produkt, zugesetzt;
- 5) das Gemisch aus Wasser und aufzuarbeitendem Produkt wird mindestens 15 Minuten bei Temperaturen, die unter der Siedetemperatur des Wassers beim jeweiligen Druck liegen, intensiv gerührt;
- 6) das zugesetzte Wasser wird durch Vakuumdestillation entfernt;
- 7) der Weichmacher wird filtriert.

1945359

- 12 -

O.Z. 2405

5.9. 1969

2. Verfahren nach Anspruch 1,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß im Verfahrensschritt 4) 0,8 bis 2 Gewichtsprozent Wasser zugesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß im Verfahrensschritt 5) 20 bis 60 Minuten intensiv gerührt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß in den Verfahrensschritten 3) bis 5) bei Normaldruck gearbeitet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Verfahrensschritte 4) und 5) bei Temperaturen zwischen 95 und 100°C durchgeführt werden. k

109811/2266

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.